

## Синтез *трет*-бутилпиразолилкетонов и комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними

Суворова А.О.,\* Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В.

Международный томографический центр Сибирского отделения РАН, ул. Институтская, 3а., 630090, Новосибирск. Факс: 383 333 1399; тел: 383 333 3455; E-mail: aosuvorova@tomo.nsc.ru

Гетероспиновые комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с нитроксилами способны претерпевать обратимые термо- и фотоиндуцированные структурные перестройки координационных полиэдров, сопровождаемые появлением на зависимости эффективного магнитного момента от температуры различных магнитных аномалий. С целью исследования причин, инициирующих такие структурные перестройки, впервые были получены и исследованы методом РСА гомоспиновые комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с диамагнитными аналогами нитроксилов. Было показано, что в температурном диапазоне 80–250 К не происходит структурных перестроек, аналогичных таковым в гетероспиновых комплексах  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Введение

Твердые фазы гетероспиновых комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с *трет*-бутилпиразолилнитроксилами  $\text{L}^{\text{P(Alk)}}$  являются полимерами с мотивом цепочек “голова-голова”, возникающих в результате мостиковой координации парамагнитного лиганда посредством атома О группы  $>\text{N}-\text{O}$  и атома N пиразольного цикла (пример комплекса  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{P(Et)}}$  приведен на рис. 1).

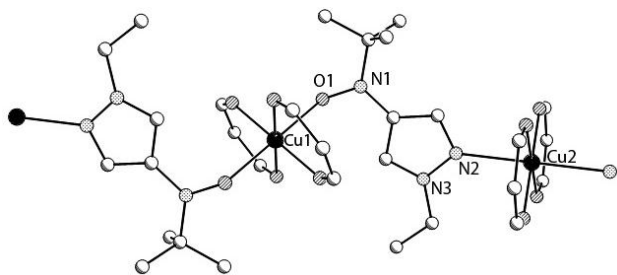
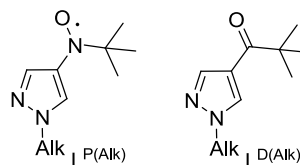


Рис. 1. Пространственное строение комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{P(Et)}}]_\infty$  при  $T = 240 \text{ K}$

Поскольку  $\text{Cu}^{2+}$  имеет конфигурацию  $d^9$ , классический спин-кроссовер, т.е. изменение спинового состояния центрального иона, в соединениях меди невозможен. Однако в комплексах  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с нитроксилами с мотивом цепочек “голова-голова” при понижении температуры или облучении может происходить структурная перестройка гетероспиновых координационных полиэдров, приводящая к изменению координации группы  $>\text{N}-\text{O}$  с аксиальной на экваториальную<sup>1,2</sup>. Такие структурные трансформации сопровождаются появлением магнитных аномалий – резких изменений величины эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ), обусловленных сменой характера (и знака) обменного взаимодействия в гетероспиновых кластерах  $>\text{N}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{N}<$  со слабого ферро- или антиферромагнитного на сильное антиферромагнитное<sup>3–5</sup>.

К настоящему времени получено множество комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с нитроксилами, обладающих необычными магнитными свойствами. Разработаны способы химического воздействия на температуру и

характер магнитной аномалии<sup>5</sup>. Однако до сих пор отсутствует ответ на вопрос о причинно-следственных связях, лежащих в основе магнитных аномалий данных комплексов, а именно, структурные перестройки провоцируют резкие изменения  $\mu_{\text{эфф}}$  или же стремление к эффективному перекрыванию магнитных орбиталей в кластерах  $>\text{N}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{N}<$  вызывает изменение координации парамагнитного лиганда с экваториальной на аксиальную? Ясно, что для однозначного ответа на данный вопрос достаточно обнаружить комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с диамагнитными лигандами, которые были бы способны испытывать структурные перестройки аналогичные таковым в гетероспиновых комплексах. В связи с этим целью настоящего исследования стал синтез лигандов  $\text{L}^{\text{D(Alk)}}$  с замкнутой электронной оболочкой, наиболее близких по своему строению нитроксилам  $\text{L}^{\text{P(Alk)}}$ , и изучение возможности получения комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{D(Alk)}}$ , изоструктурных комплексам  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{P(Alk)}}]_\infty$ .



### Результаты и обсуждение

На схеме 1 на примере синтеза  $\text{L}^{\text{D(Et)}}$  показан общий способ получения семейства лигандов  $\text{L}^{\text{D(Alk)}}$ .

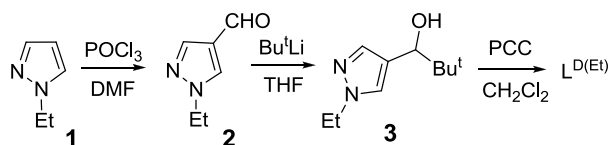


Схема 1. Схема синтеза  $\text{L}^{\text{D(Et)}}$

Легко доступный N-этилпиразол **1** формилировали в системе  $\text{POCl}_3\text{--DMF}$ . Полученный пиразол-4-карбальдегид **2** вводили в реакцию с  $\text{Bu}^t\text{Li}$ , и

и выделяли трет-бутилпиразолилкарбинол **3**, который, в свою очередь, окисляли действием РСС в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в целевой  $\text{L}^{\text{D(Et)}}$ .

Взаимодействие  $\text{L}^{\text{D(Et)}}$  с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  в гептане приводило к образованию комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{D(Et)}}]_\infty$  цепочечно-полимерного строения с мотивом “голова-голова”, т.е. полностью аналогичного  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{P(Et)}}]_\infty$  (рис. 2).

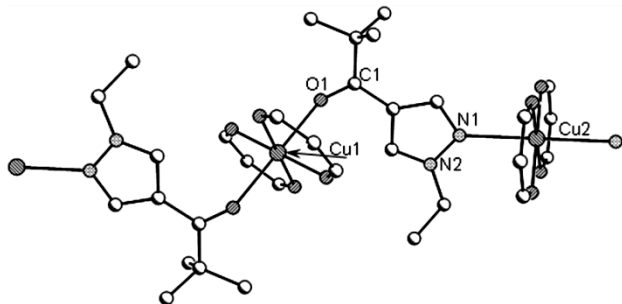


Рис. 2. Пространственное строение комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{D(Et)}}]_\infty$  при  $T = 240 \text{ K}$

По данным РСА в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{P(Et)}}]_\infty$  расстояния  $\text{Cu1}-\text{O1}$ ,  $\text{Cu2}-\text{N1}$  в координационных узлах  $\text{CuO}_6$  и  $\text{CuO}_4\text{N}_2$ , а также расстояние  $\text{N1}-\text{O1}$  в нитроксильной

Таблица 1. Избранные значения длин связей ( $d/\text{\AA}$ )

Связь	$T/\text{K}$	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{P(Et)}}]_\infty$	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{D(Et)}}]_\infty$
$\text{Cu1}-\text{O1}$	240	2.287(3)	2.355(2)
	105	1.999(3)	2.335(1)
$\text{Cu2}-\text{N1}$	240	2.353(4)	2.439(2)
	105	2.376(4)	2.410(1)
$\text{N1}-\text{O1}$ ( $\text{C1}-\text{O1}$ )	240	1.293(4)	1.219(3)
	105	1.312(4)	1.229(1)

группе, испытывают значительные изменения при понижении температуры, тогда как в случае  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{D(Et)}}]_\infty$  соответствующие структурные параметры остаются практически неизменными (табл. 1).

В целом в результате проведенного исследования впервые удалось получить комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с диамагнитными лигандами  $\text{L}^{\text{D(Alk)}}$ , которые по своей структуре полностью аналогичны комплексам  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{P(Alk)}}]_\infty$ . Показано, что, в отличие от гетероспиновых комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{P(Alk)}}]_\infty$ , в  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{D(Alk)}}]_\infty$  структурные перестройки не реализуются.

## Экспериментальная часть

Микроанализы выполняли в Новосибирском институте органической химии СО РАН им Н. Н. Ворожцова на CHNS-анализаторе Euro EA3000. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Boetius. Инфракрасные спектры соединений, запрессованных в таблетки с KBr, в области  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  записывали на спектрометре “Bruker Vector 22”. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 300. Массив отражений от монокристалла  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{D(Et)}}]_\infty$  для проведения

РСА получен на дифрактометре Smart Apex II CCD (Bruker AXS).

### *N*-Этил-1*H*-пиразол-4-карбальдегид (2)

синтезировали по методике, близкой к описанной в литературе.<sup>6</sup> К ДМФА (15 мл) прибавляли при перемешивании без доступа влаги  $\text{POCl}_3$  (5.6 мл, 60 ммоль) при  $1\text{--}10^\circ\text{C}$ . Смесь перемешивали 20 мин при комнатной температуре, затем нагревали до  $120^\circ\text{C}$ , прибавляли по каплям *N*-этилпиразол (5.05 г, 52.6 ммоль) и повышали температуру до  $140\text{--}150^\circ\text{C}$  (1 ч). Далее к реакционной смеси прибавляли по каплям 20% водный раствор КОН при охлаждении в бане со льдом до  $\text{pH } 10\text{--}11$ . Реакционную смесь разбавляли водой (100 мл) и переносили в делительную воронку. Органический слой отделяли, водный экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  ( $5 \times 20$  мл). Объединенные органические вытяжки фильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1 \times 20$  см) и концентрировали в вакууме. Образовавшееся масло темно-коричневого цвета очищали вакуумной перегонкой. Получено 4.04 г (62%) продукта в виде желтого масла, т.кип.  $132\text{--}136^\circ\text{C}$  (15 торр). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 1.36 (т, 3H,  $J = 7.4$ ); 4.09 (к, 2H,  $J = 7.4$ ); 7.41 (с, 1H); 7.60 (с, 1H); 9.88 (с, 1H). Найдено, %: C, 57.8; H, 6.6; N, 22.0. Вычислено для  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ , %: C, 58.0; H, 6.5; N, 22.5.

### трет-Бутил-(*N*-этил-1*H*-пиразол-4-ил)-

карбинол (3). 1.7 М раствор  $\text{Bu}^t\text{Li}$  (8 мл, 13.6 ммоль) прибавляли к перемешиваемому при  $-80^\circ\text{C}$  раствору 1-этил-1*H*-пиразол-4-карбальдегида (2) (1.5 г, 12.1 ммоль) в ТГФ (25 мл) в атмосфере аргона. Охлаждение прекращали, и после того как температура реакционной смеси достигала комнатной, ее разбавляли водой (70 мл) и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $5 \times 30$  мл). Объединенные экстракты сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и концентрировали в вакууме. Остаток кристаллизовали из смеси гексана с этилацетатом (5:1). Выпавшие кристаллы бледно-желтого цвета отфильтровывали. Выход 0.82 г (37%), т.пл.  $75\text{--}82^\circ\text{C}$ . ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3316, 2952, 2906, 2868, 1724, 1681, 1632, 1559, 1478, 1465, 1440, 1406, 1379, 1360, 1296, 1243, 1177, 1159, 1103, 1059, 1010, 960, 901, 864, 818, 788, 767. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 0.81 (с, 9H,  $\text{Bu}^t$ ); 3.09 (т,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.3$ ); 4.07 (к, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.3$ ); 4.16 (д, 1H,  $\text{CH}$ ,  $J = 4.4$ ); 4.86 (д, 1H,  $\text{OH}$ ,  $J = 4.4$ ); 7.24 (с, 1H,  $\text{H}(3)$ ); 7.49 (с, 1H,  $\text{H}(5)$ ).

### трет-Бутил-(*N*-этил-1*H*-пиразол-4-ил)кетон

$\text{L}^{\text{D(Et)}}$ . К перемешиваемому раствору **3** (0.25 г, 1.4 ммоль) в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  прибавляли РСС (0.485 г, 2.25 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч, разбавляли эфиром (20 мл), перемешивали в течение 10 минут и фильтровали через слой силикагеля ( $1 \times 20$  см). Фильтрат концентрировали в вакууме и получали кетон в виде масла бледно-желтого цвета. Выход 130 мг (53%). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3269, 3130, 2976, 2871, 1654, 1540, 1477, 1392, 1264, 1238, 1168, 1112, 1080, 1052, 988, 956, 922, 897, 870, 810, 766. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 1.29 (с, 9H,  $\text{Bu}^t$ ), 1.49 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.3$ ), 4.16 (к, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.3$ ), 7.90 (с, 1H,  $\text{H}(3)$ ), 7.92 (с, 1H,  $\text{H}(5)$ ).

Комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{D(Et)}}]_{\infty}$ . Смесь  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (0.376 г, 0.787 ммоль) и  $\text{L}^{\text{D(Et)}}$  (0.130 г, 0.721 ммоль) растворяли в 17 мл гексана при 50 °С. Полученный раствор тёмно-зелёного цвета медленно охлаждали до комнатной температуры. По истечении 20 ч выпавшие игольчатые кристаллы бледно-зелёного цвета отфильтровывали. Выход 0.27 г (57%), т.пл. 120–125 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3149, 2985, 2352, 1643, 1603, 1559, 1533, 1486, 1399, 1354, 1261, 1227, 1146, 1106, 1006, 967, 923, 880, 768, 745. Найдено, %: С, 36.9; Н, 2.7; N, 3.9. Вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuF}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ , %: С, 36.5; Н, 2.8; N, 4.3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00091, 11-03-00027), Президента РФ (МК-4268.2010.3 и МК-868.2011.3), РАН и СО РАН.

## Библиографический список

- 1 Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S. and Ovcharenko V.I. // *12th International Conference on Molecule-based Magnets*, Beijing, China. **8-12 October 2010**. PB-097.
- 2 Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Третьяков Е.В., Василевский С.Ф. // *Журнал структурной химии*. **2002**. Т. 43. С. 163.
- 3 Rey P., Ovcharenko V.I. *Spin Transition Phenomena*. In book *Magnetism: Molecules to Materials. Vol IV*. (Eds. J.S. Miller, M. Drillon). Weinheim: Wiley-VCH, **2003**.
- 4 Musin R.N., Schastnev P.V., Malinovskaya S.A. // *Inorganic Chemistry*. **1992**. V. 31. P. 4118.
- 5 Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Икорский В.Н. // *Известия Академии наук, Серия химическая*. **2004**, С. 2304.
- 6 Finar J.L., Lord Q.H. // *Journal of the Chemical Society*. **1957**. P. 3314.